

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной части

к.ф.н. доцент С.У.Алиев

« 2 » _____ 2016 г.

5510500 – Фармация

511100 – Профессиональное образование

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Ташкент 2016

Составитель: кандидат фармацевтических наук, доцент М.М.Курбанова

Рецензенты:

Профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии
Ташкентского химико-технологического института д.х.н. А.С.Сидиков

Профессор кафедры токсикологической, органической и биологической
д.х.н. А.Каримов

Тексты лекций составлены на основе ГОС и соответствуют типовой
программе утвержденной 28 июня 2014 года и рабочей программе
утвержденной 1 июля 2015 года.

Тексты лекций обсуждены на заседании кафедры (протокол № 5 от 24
декабря 2015г.) и представлен на рассмотрение методического совета

Профессор кафедры



С.Н.Аминов

Тексты лекций рассмотрен на методическом совете института (Протокол №4
от 29 декабря 2015г.) и предложен на рассмотрение ученому совету
института

Председатель методического совета



С.У.Алиев

Утвержден на ученом совете института и предложен на издание (Протокол № 06
от 15 января 2016г.)

Секретарь ученого совета



В.Р.Хайдаров

Лекция 5

Растворы неэлектролитов. Термодинамика процесса растворения. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Законы Рауля

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛЕКЦИИ

<i>Учебное время: 2 часа</i>	<i>Количество студентов:</i>
<i>Форма учебного занятия</i>	<i>Лекция с предварительно придуманными ошибками</i>
<i>План учебного занятия</i>	1. Классификация растворов. 2. Концентрация, способы её выражения. 3. Термодинамика процесса растворения. 4. Коллигативные свойства растворов. 5. Законы Рауля
<i>Цель учебного занятия:</i>	Укрепить знания студентов о растворах полученные в предыдущих курсах. Ознакомить методами определения молекулярной массы растворенного вещества, основанными на измерениях коллигативных свойств растворов
<i>Педагогические задачи:</i> 1. Дать информацию о растворах с предварительно придуманными ошибками. 2. Узнать правильные понятия студентов и тем самым углубить их знания	<i>Результаты учебного действия:</i> <i>Студенты узнают:</i> 1. Исправляют ошибки преподавателя. 2. Излагают свои понятия, мысли. киладилар 3. Задают вопросы. 4. Записывают.
<i>Метод обучения:</i>	Лекция, инсерт
<i>Форма обучения:</i>	КОЛЛЕКТИВНАЯ
<i>Средства обучения:</i>	Текст лекции, проектор.
<i>Условия обучения:</i>	Аудитория, оснащенная техническими

	средствами.
Мониторинг и оценка:	Устный блиц опрос.

Ключевые слова: *раствор, концентрация, давление насыщенного пара, температура кипения, температура замерзания, криоскопическая константа, эбулиоскопическая константа.*

Список литературы:

1. Евстратова К.И. и др., Физическая и коллоидная химия. - М.,. Высшая школа, 1990
2. Ершов Ю.А., Попков В.А. и др. Общая химия. -М., Высшая школа, 2010.

Растворы имеют огромное значение в жизни, промышленности, медицине и особенно в фармации. Плазма крови, лимфа, спинно-мозговая жидкость и другие жидкости в организме являются растворами. Лекарственные вещества эффективны лишь в растворенном состоянии или должны перейти в растворенное состояние в организме.

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать при столкновении с ними в фармацевтической практике. На этой лекции мы будем обсуждать о свойствах растворов и законах, которым они подчиняются.

Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном виде. Всасывание лекарственных веществ, биохимические реакции в живом организме при обмене веществ, протекают в растворах. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ – жиров, аминокислот, кислорода, лекарственных веществ к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов – мочевины, билирубина, углекислого газа и т.д. В таблице приведены составы некоторых биологических жидкостей. Плазма крови является средой для клеток – лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

Ионный состав биологических жидкостей, ммоль/л

Биологические жидкости	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	Массовая доля белка, %
Плазма крови	140	5	2,5	105	27	6-8

Пот	75	5	2,5	75	-	-
Слеза	140	5	-	115	20	0,8
Слюна	60-100	7-20	1,54	60-80	10-30	0,5
Желудочный сок	20-60	6-7	-	145	-	0,5
Моча	150	36	5	160	-	-

Раствором называют гомогенную систему, переменного состава состоящую из двух или более веществ и находящуюся в состоянии равновесия. Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, хотя эти понятия в известной степени условны. Например, в зависимости от соотношения количества спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте.

Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе сохраняет свое агрегатное состояние. В водном растворе глюкозы растворителем является вода.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов электролиты считаются растворенным веществом (96%-ный раствор серной кислоты в воде).

Самым распространенным растворителем является вода. В теле среднего человека массой 70кг содержится 40кг воды (25кг внутри клетки, 15кг внеклеточная жидкость — плазма крови, межклеточная жидкость, спинно-мозговая жидкость, внутриглазная жидкость, желудочно-кишечная жидкость). У животных и растительных организмов содержание воды достигает более 50%, в ряде случаев даже до 90-95%. У новорожденного около 80%.

Из-за своих аномальных свойств вода является уникальным растворителем, прекрасно приспособленным для жизнедеятельности. Прежде всего, вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Это свойство воды связано с ее высокой диэлектрической проницаемостью

$\epsilon = 78,5$. Растворение в воде полярных органических соединений — альдегидов, кетонов, спиртов и сахаридов объясняется образованием водородных связей с функциональными группами.

Классификация растворов

По агрегатному состоянию:

1. Газообразные (воздух)
2. Жидкие (растворы солей)
3. Твердые сплавы (золото-медь, никель-медь, висмут-кадмий)

Для фармацевтов особенно важны жидкие растворы. Они делятся:

1. Растворы твердых веществ в жидкости (хлорида натрия, нитрата серебра и др.)
2. Растворы жидких веществ в жидкостях (этанол в воде, ацетона в воде и др.)
3. Растворы газов в жидкостях (аммиака в воде, водород хлорида в воде, четырехокси углерода в воде)

С точки зрения термодинамики:

- идеальные,
- реальные.

С точки зрения электролитической диссоциации:

- растворы электролитов,
- растворы неэлектролитов
- растворы амфолитов.

По молекулярной массе растворенного вещества:

- растворы низкомолекулярных соединений НМС,
- растворы высокомолекулярных соединений ВМС.

По концентрации:

- разбавленные,
- ненасыщенные,
- насыщенные

Концентрация растворов и способы её выражения

Важной характеристикой раствора является концентрация.

Концентрация – количество растворенного вещества в граммах или молях в определенном объёме или массе раствора, или растворителя.

1. Массовая доля растворенного вещества (ω) или процентная концентрация ($\omega\%$)

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \omega\% = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%$$

(масса растворенного вещества в 100 граммах раствора)

2. Молярная концентрация (C – моль/л или моль/дм³)

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{или} \quad C = \frac{m}{MV}$$

(количество растворенного вещества в молях в 1 литре раствора)

3. Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_n – моль/л или моль/дм³)

$$C_n = \frac{m}{\Xi V}$$

(количество эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора)

4. Титр (T или C_T – г/мл, г/см³)

$$T = \frac{C \cdot M}{1000} \quad T = \frac{C_n \cdot \Xi}{1000}$$

(масса растворенного вещества в 1 миллилитре раствора)

5. Моляльная концентрация (C_m – моль/1000г, моль/кг)

$$C_m = \frac{n}{q} \quad C_m = \frac{m \cdot 1000}{M m_o}$$

(количество растворенного вещества в 1 кг растворителя)

6. Молярная доля компонента ($N\%$ или $C_N\%$)

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad N_i \% = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%$$

(соответствующая часть числу молей одного компонента от общего числа молей содержащихся в растворе)

7. Объёмная доля компонента ($\varphi\%$)

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad \varphi_i \% = \frac{V_i}{\sum V_i} 100\%$$

(соответствующая часть объёму одного компонент от общего объёма)

Природа растворов и механизм растворения

Природа процесса растворения сложна. Естественно возникает вопрос, почему некоторые вещества легко растворяются в одних растворителях и плохо растворимы или практически не растворимы в других.

Важным фактором растворения является диффузия растворенного вещества и растворителя. Благодаря диффузии частицы – молекулы, ионы

удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Поэтому если не перемешать скорость растворения зависит от скорости диффузии. Однако, процесс растворения не просто перемешивание молекул или ионов растворяемого вещества и растворителя, при этом происходит различные физические и химические взаимодействия. Процесс растворения зависит от сил взаимодействия между частицами компонентов, даже от формы и размеров частиц.

Процессы, протекающие в растворах - растворение, диффузия и кристаллизация являются физическими процессами. Гидратация молекул или ионов, гидролиз и нейтрализация химическими процессами.

По ходу развития науки предложены две теории, объясняющие природу растворов - физическая и химическая.

Авторами физической теории являются С.Аррениус, В.Оствальд, Я.Вант-Гофф. По этой теории процесс растворения – равномерное распределение частиц растворяющегося вещества в растворителе. Растворитель является индифферентной средой, между ним и частицами растворяющегося вещества нет никаких взаимодействий.

Великий русский ученый Д.И.Менделеев (1834-1907) в своей «Теории гидратации» считал, что при растворении важную роль играют химические процессы. Это, он доказал существованием гидратов серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В этих случаях растворение сопровождается образованием химических связей между частицами растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется сольватацией, если растворителем является вода - гидратацией.

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, которые происходят при растворении. Растворение гидроксида калия в воде сопровождается выделением теплоты, натрия хлорида поглощением теплоты. Растворение в воде безводного сульфата меди приводит к появлению голубой окраски. Образование сольватов, изменение окраски, тепловые эффекты свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями растворение – сложный физико-химический процесс, в котором играют роль как физические, так и химические взаимодействия.

Термодинамические и молекулярно-кинетические условия образования растворов

Согласно, второму закону ТД при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ вещества самопроизвольно растворяются в каком-либо растворителе, если при этом энергия Гиббса системы уменьшается, т.е. $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$.

ΔH -фактор энтальпии;

$T\Delta S$ - фактор энтропии.

При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает $\Delta S > 0$, так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное состояние. Это вклад энтропийного фактора.

Термодинамическая характеристика при растворении веществ в воде
($T=298\text{K}$, $p=101,3\text{kPa}$)

Раствори мые вещества	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , кДж/моль Б.К	ΔG° , кДж/моль
NH_4NO_3	+27,1	+110,2	-6,3
NaCl	+3,77	+43,5	-9,2
KCl	+17,2	+74,9	-5,0
KNO_3	+34,9	+115,2	+0,5
KOH	-55,6	+31,5	-65,0
CO_2	-19,4	-98,2	+8,4

При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается, так как газы переходят из более неупорядоченного состояния в менее неупорядоченное состояние. Снижение температуры благоприятствует растворению газов, $T\Delta S$ будет меньше.

При растворении газов энтальпия $\Delta H=0$. Потому что не затрачивается энергия для разрушения кристаллической решетки. Поэтому процесс растворения газов является экзотермическим.

При растворении твердых веществ с молекулярной кристаллической решеткой и жидкостей молекулярные связи не очень прочные, и обычно $\Delta H_{\text{сол}} > \Delta H_{\text{кр}}$. Это приводит к растворению спиртов и сахаров с выделением теплоты.

При растворении твердых веществ с ионной решеткой, в большинстве случаев процесс растворения является эндотермическим $\Delta H > 0$.

При растворении может происходить изменение и энтропии, и энтальпии. Поэтому самопроизвольность растворения $\Delta G < 0$ с выделением теплоты определяется для твердых веществ (KOH) с увеличением энтропии $\Delta S > 0$ и уменьшением энтальпии $\Delta H > 0$. Для твердых веществ, растворяющихся с поглощением теплоты (NaCl) увеличением энтропии и увеличением энтальпии. Для жидких веществ возможность самопроизвольного растворения $\Delta G < 0$ также определяется увеличением энтропии $\Delta S > 0$ и уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$.

Молекулярно-кинетическим условием образования растворов является диффузия частиц растворенного вещества в растворе. Диффузия протекает до тех пор, пока не равняется концентрация по всему объему раствора. При растворении одна часть частиц растворяющего вещества переходят в раствор, другая часть обратно возвращается в растворяемое вещество. Этот процесс протекает до получения насыщенного раствора. При этом наступит динамическое равновесие и $\Delta G = 0$.

Эта насыщенная концентрация есть растворимость данного вещества. Способность вещества растворяться в том или другом растворителе называется растворимостью.

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Рассмотрим изменения термодинамических свойств растворов относительно свойств растворителя: понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление. Эти свойства называют коллигативными (коллективными). Они связаны друг с другом, поскольку они обусловлены общими причинами и зависят главным образом от числа растворенных частиц.

При внесении в растворитель какого-нибудь вещества меняются термодинамические свойства не только растворяемого вещества, но и растворителя. Для свойств растворителя используют понятие идеального раствора.

Идеальным называют раствор, образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема $\Delta H=0$ и $\Delta V=0$. В идеальном растворе энергия взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества равны взаимодействиям между однородными частицами $A-A=B-B=A-B$. Поэтому изменение концентрации любого компонента в растворе приводит пропорциональному изменению его парциального давления в паре над раствором.

Закон Рауля. Французский физ-химик Ф.М.Рауль (1830-1901) провел исследования, которые позволили сформулировать законы, указывающие влияние растворенного вещества на свойства растворителя. Эти законы выведены на основе 2-го закона ТД из условия термодинамического равновесия, когда $\Delta G=0$ для физических процессов.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, в системе будут протекать два процесса – испарение и конденсация. Через некоторое время установится равновесие $\Delta G=0$, т.е. число испаряющихся частиц за единицу времени будет равно числу конденсируемых частиц.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. Давление такого пара P^0 называют давлением насыщенного пара чистого растворителя.

Давление насыщенного пара чистого растворителя зависит только от его природы. Чем больше силы взаимодействия между молекулами жидкости, тем меньше его давление насыщенного пара и наоборот. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя. При повышении температуры согласно принципу Ле-Шателье давление насыщенного пара над растворителем возрастает, так как испарение эндотермический процесс.

Понижение давление насыщенного пара

Анализируя результатов, измерений давление насыщенного пара растворов летучих веществ Рауль обнаружил важную закономерность:

Парциальное давление насыщенного пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара его, в чистом состоянии умноженному на его молярную долю в растворе.

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B$$

K – коэффициент пропорциональности

Закон Рауля можно объяснить следующим образом. Чистая жидкость А при данной температуре имеет определенное давление насыщенного пара P^0 . При растворении в ней вещества В давление при этой же температуре понизится и станет равным P . Уменьшение давления пара связано с уменьшением молярной доли жидкости А, которая приводит к уменьшению числа молекул, переходящих в пар. В идеальных растворах это происходит пропорционально понижению молярной доли вещества А в растворе.

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества.

Исходя из этого можно написать:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B$$

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов.

$$P = P_A + P_B$$

Ниже выводится формула I закона Рауля для растворов неэлектролитных твердых веществ. Из $N_A + N_B = 1$ $N_A = 1 - N_B$

N_A – молярная доля растворителя

N_B – молярная доля растворенного вещества

Можно писать:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B) \quad P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot N_B$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

Из формулы выводится ещё одно определение I закона Рауля:

. Относительное понижение давления насыщенного пара чистого растворителя над разбавленным раствором неэлектролитных нелетучих веществ равно молярной доле растворенного вещества

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B$$

Закону Рауля подчиняются идеальные и разбавленные реальные растворы. На основании этого закона можно теоретически вычислить давление насыщенного пара чистого растворителя над раствором.

Например: Вычислите давление насыщенного пара воды над раствором 18г глюкозы в 1000г воды при 100оС. Давление чистой воды при этой температуре 101,325 кПа.

Решение: Из
$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

Молярная доля глюкозы:
$$N_B = 0,015$$

$$P_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B) = 101,325(1 - 0,015) = 99,78 \text{ кПа}$$

Температуры кипения и замерзания разбавленных растворов

Закон Рауля справедлив для любой температуры. В рисунке проводятся кривые зависимости давление насыщенного пара от температуры чистого растворителя(1) и растворов (2,3).

1 – чистого растворителя

2 – раствора меньшей концентрацией

3 – раствора с высокой концентрацией

4 – над твердой фазой

$$N_A > N'_A > N''_A \quad N'_B < N''_B$$

Жидкость закипает, когда давление насыщенного пара над ней равняется внешнему атмосферному давлению.

$$T_K^{\text{II}} > T_K^{\text{I}} > T_K^0 \quad \Delta T_K = T_{\text{раствор}} - T_{\text{растворитель}}^0$$

ΔT - повышение температуры кипения раствора.

$$\Delta T_K = E \cdot N_B$$

N_B – количество растворенного вещества в 1000 г растворителя.

E – эбулиоскопическая константа
$$N_B = \frac{m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$$

Из этого
$$\Delta T_K = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M} \quad \text{и} \quad M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_K}$$

Если $N_B=1$, $\Delta T_K = E$

Эбулиоскопическая константа показывает повышение температуру кипения 1 моляльного раствора

$$\Delta T_z = T_{p-ть}^o - T_{раствор}$$

ΔT - понижение температуры замерзания раствора

Второй закон Рауля: «Понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации».

K – криоскопическая константа

Криоскопическая константа показывает насколько градусов понижается температура кипения одномоляльного раствора

$$N_B = \frac{m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$$

$$\Delta T_z = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot M}$$

Из этого

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_z}$$

Значения эбулиоскопической и криоскопической констант не зависят от количества и массы растворенного вещества, а зависят от природы растворителя.

